

CAPSULE TONER

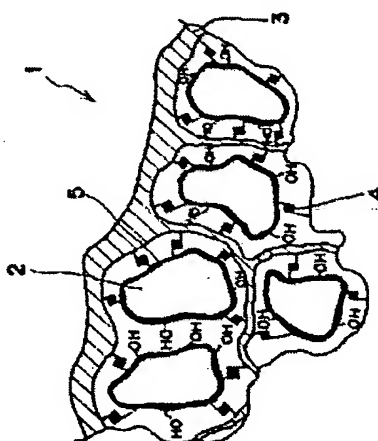
Publication number: JP62262056
Publication date: 1987-11-14
Inventor: MACHIDA JUNJI; KORI SHUNTARO; KAMEDA HIROMI; KATO HITOSHI
Applicant: MINOLTA CAMERA KK
Classification:
- International: G03G9/08; B01J13/02; G03G9/087; G03G9/09; G03G9/093; G03G9/08; B01J13/02; G03G9/087; G03G9/09; G03G9/093; (IPC1-7): B01J13/02; G03G9/08
- European: G03G9/093B; G03G9/093B2D
Application number: JP19860106360 19860508
Priority number(s): JP19860106360 19860508

Report a data error here

Abstract of JP62262056

PURPOSE: To obtain a capsule toner which prohibits the outflow of the liquid in the capsule to the outside, has the hardly destructable capsule shell and has good fixability by incorporating pulverized additive particles subjected to a surface treatment with a resin having a hydroxyl group into a polyurethane resin or polyurea resin shell layer.

CONSTITUTION: This capsule toner contains the pulverized additive particles subjected to the surface treatment with the resin having the hydroxyl group in the polyurethane resin or polyurea resin shell layer. The pulverized additive particles 2 are included into the shell layer 1 having a uniform film thickness, by which the problem of bleeding of the liquid from the inside to the surface is eliminated with such capsule toner and the stability of the electrostatic charge and cleanability of the toner are improved. The polyurethane resin or polyurea resin film 3 mainly constituting the surface of the shell layer and the pulverized additive particles are bound by the chemical bond via the resin 5 subjected to the surface treatment and therefore, the shell layer 1 is formed with the particles 2 as a nucleus and the capsule toner has high strength as a whole.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

引用文献: 1

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-262056

⑬ Int. Cl.

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和62年(1987)11月14日

G 03 G 9/08
B 01 J 13/02

7381-2H
L-8317-4G

審査請求 未請求 発明の数 1 (全7頁)

⑮ 発明の名称 カプセルトナー

⑯ 特 願 昭61-106360

⑰ 出 願 昭61(1986)5月8日

⑱ 発 明 者 町 田 純 二 大阪市東区安土町2丁目30番地 大阪国際ビル ミノルタ
カメラ株式会社内
⑱ 発 明 者 郡 俊 太 郎 大阪市東区安土町2丁目30番地 大阪国際ビル ミノルタ
カメラ株式会社内
⑱ 発 明 者 亀 田 寛 美 大阪市東区安土町2丁目30番地 大阪国際ビル ミノルタ
カメラ株式会社内
⑱ 発 明 者 加 藤 仁 大阪市東区安土町2丁目30番地 大阪国際ビル ミノルタ
カメラ株式会社内
⑲ 出 願 人 ミノルタカメラ株式会 大阪市東区安土町2丁目30番地 大阪国際ビル
社
⑳ 代 理 人 弁理士 青 山 葆 外2名

明 細 書

1. 発明の名称

カプセルトナー

2. 特許請求の範囲

1. 水酸基を有する樹脂で表面処理した添加微粒子をポリウレタン樹脂またはポリ尿素樹脂外殻膜内に含むカプセルトナー。

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は電子写真法に使用するトナー、特にカプセルトナーに関する。

従来技術

静電潜像の現像は、種々な方式で感光体上に形成された正または負の電荷を有する静電潜像に対し、負または正に摩擦帯電されたトナーを静電的に吸着させることにより行なわれ、次いで転写紙上にトナー画像を転写し、定着させることにより現像画像の定着が行なわれる。

現像画像の定着方式は大きく分けて、圧力をかけてトナーを変形させて紙に圧着する、いわゆる

正着定着方式、それに溶剤などによりトナーを溶かして紙に溶着する溶剤定着方式などがある。溶剤定着方式は、溶剤による公害性の点から実用に適さないのが実状である。

正着定着方式の実用化を計る上での最も大きな技術的課題は、いかにできるだけ低い圧力で、定着性の良い画像を得るかにあり、それを達成する1つの手段としてカプセルトナーが提案されている(たとえば特開昭59-172653号公報)。

一般に圧力定着方式に使用するカプセルトナーは、カーボンブラックのような着色剤および有機溶剤からなる芯物質がカプセル外殻に内包されている構造となっている。そのようなカプセルトナーは、芯物質として有機溶剤を含有するために低圧力による定着が可能となる。

しかし、従来のカプセルトナーはカプセルの表面が均一に外殻に覆われていないことに起因して有機溶剤がにじみ出し、トナーの帯電性を低下させる。あるいはカプセルの外殻強度が不均一でかつ弱いため、実使用時に複写機内でカプセルが破

壊され、クリーニング性、ブロッキング性、帯電性等が劣るという問題がある。また、圧力定着方式で定着したトナーは転写紙への定着性が悪いという問題が存在する。

発明が解決しようとする問題点

前記したように従来のカプセルトナーは、カプセル外殻の内部に包含する有機溶剤が表面ににじみ出して、トナーの帯電性が低下するという問題がある。また、カプセルトナーの外殻の強度が弱く、実使用時に複写機内でのカプセルが破壊されるために、トナーのクリーニング性、ブロッキング性、帯電性等が劣るという問題がある。

さらに、圧力定着方式の本質的問題であるトナーの転写紙上への定着性の悪さも依然として解決されていない。

本発明は、以上の様な問題点を解消し、カプセル内の液体が表面に流出せず、かつカプセルトナー外殻が破壊されにくい、定着性のよいカプセルトナーを提供することを目的とする。

問題点を解決するための手段

のとなり、実使用時においても破壊されにくく、クリーニング性、ブロッキング性がよいものとなる。

本発明カプセルトナーは定着の際、カプセルが圧力により破壊されて、芯物質中の液体が流出して、転写紙に定着するが、添加微粒子が樹脂でコートされているため、添加微粒子と転写紙との定着性が良好なものとなる。

添加微粒子は、その使用する種類により、所望のトナーを得ることができる。たとえば添加微粒子として色素を使用すると、その色素の色に対応したカプセルトナーを得ることができるし、磁性材料を使用すると磁性トナーを得ることができる。また、それらの物質を単独であるいは混合して使用してもよい。

本発明カプセルトナーは、キャリアと共に二成分系で使用することができるし、単独で一成分系で使用することもできる。

本発明カプセルトナーは、低い圧力で定着することができる。定着の際、加熱してもしなくても

すなわち本発明は、水酸基を有する樹脂で表面処理した添加微粒子をポリウレタン樹脂またはポリ尿素樹脂外殻層内に含むカプセルトナーに関する。

本発明カプセルトナーの外殻層要部の模式的断面図を第1図に示す。

本発明カプセルトナーは均一な膜厚をした外殻層(1)内に、添加微粒子(2)を内包した構造をしている。そのため、液体が内部から表面ににじみ出すという問題がなく、トナーの帯電の安定性、クリーニング性が良好なものとなる。さらに主として外殻層の表面を構成するポリウレタン樹脂またはポリ尿素樹脂膜(3)と添加微粒子は、微粒子を表面処理した樹脂(5)を介して化学結合で結ばれているため、外殻層(1)は添加微粒子(2)を核として形成され、カプセルトナーは、全体として強度が大きいものとなる。そのことは、外殻層(1)の膜厚性の均一さによる強度の均一性により、さらに確実なものとなる。その結果、本発明カプセルトナーは、機械的ストレスに対しても安定なも

よいが、加熱手段を加えると定着はより確実なものとなる。

本発明のカプセルトナーは、カプセル中に添加する微粒子を水酸基を含有する樹脂でコートし、それを高沸点溶剤およびポリイソシアネートを均一に混合して、さらにポリオールあるいはポリアミン類と添加し、界面重合法により得ることができる。この際、カプセルトナーの外殻層内部は、樹脂でコートした添加微粒子が核となり、その表面にコートした樹脂中の水酸基がポリイソシアネートと反応し、第1図に示したごとくポリウレタン樹脂またはポリ尿素樹脂膜(3)とウレタン結合(—NHCOO—)なる化学結合(4)を形成して結合し、一方、表面はポリオールあるいはポリアミンとポリイソシアネートより誘導される樹脂膜を形成する。ポリオールを使用した時は、外殻層表面はポリウレタン樹脂膜として得られ、ポリアミンを使用した時はポリ尿素樹脂膜として得られる。いずれの場合も、本発明カプセルトナーは、ポリイソシアネートの化学反応を利用して外殻層を形

成するため、その層の厚さは均一に得られ、かつ高沸点溶剤よりなる芯物質を完全に内包したものとなる。

本発明のカプセルトナーの外殻膜構成の核となる添加微粒子は着色剤、磁性材料等を使用することができる。

着色剤としては、カーボンブラック、活性炭、酸化第二銅、二酸化マンガ、カドミエロー黄鉛、チタンエロー、クロムバーミリオン、弁柄、紺青、群青、コバルトブルー、コバルトバイオレット等の無機顔料あるいはフタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン、ファーストイエローG、リソールレッド、ピグメントスカーレット3B、レーキレッドC、バラレッド、PVバイオレットB1、キナクリドン、ペリレン等の有機顔料が好ましい。

磁性材料としては、フェライト、マグネタイト、鉄、コバルト、ニッケル等の強磁性を示す金属または合金で磁性体の平均粒径が1ミクロン以下の微粉末を使用することが好ましい。

本発明のカプセルトナーの特徴は、水酸基を有

溶媒を蒸発除去する方法、スプレードライ法、あるいは転動流動槽を使用したコーティング方法等により、0.01~2 μ mの厚さにコートすることができる。

また、添加微粒子表面のコートした樹脂は疎水性であるのみで、本発明カプセルトナー製造に際して、その添加物質とともに内包させる液体、すなわち、高沸点有機溶媒との分散性が非常によいものとなる。

添加微粒子と共に内包させる液体は、高沸点有機溶剤であり、フタル酸エステル類、脂肪族2塩基酸エステル、グリコールエステル類、脂肪酸エステル類、リン酸エステル類が好ましい。

これらの材料としては具体的に、フタル酸ジメチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジヘブチル、フタル酸ジ2-エチルヘキシル、フタル酸ジイソオクチル、フタル酸ジノ-オクチル、フタル酸ジノニル、フタル酸ジイソデシル、フタル酸ジトリデシル、フタル酸ブチルベンジル、フタル酸ジシクロヘキシル、アジピン酸ジオクチル、アジピン

する樹脂でコートした添加微粒子を内包させて外殻膜を作製していることにある。

水酸基を有する樹脂としては、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、ポリビニルホルマール樹脂、セルロース系樹脂、フェノール系樹脂、スチレン-エチレングリコールモノメタクリレート系樹脂等を使用することができる。水に溶解可能な程の水酸基を有しない樹脂を使用する。水に溶解性が生じる程の水酸基を有していると界面重合時に樹脂が溶け出し、カプセル化がうまく行かなくなる。

水酸基の含有量の程度はヒドロキシル価(OH V)で表す。本発明に使用する樹脂はヒドロキシル価1~100、好ましくは10~60のものを使用する。ヒドロキシル価が1より小さいと外殻の強度が弱くカプセルが破壊され易く、100より大きいと逆に強くなりすぎ定着に際して高い圧力を必要とする様になるからである。

樹脂コート微粒子は、上述の水酸基を有する樹脂を溶解した溶液に、添加微粒子を添加混合し、

酸ジイソデシル、アセライト酸ジオクチル、セバシン酸ジブチル、セバシン酸ジオクチル、テトラヒドロフタル酸ジオクチル、ジエチレングリコールジベンゾエート、ジベンタエリスリトールヘキサエステル、オレイン酸ブチル、アセチルリノール酸メチル、リン酸トリクレジル、リン酸オクチル、トリメリット酸トリオクチル、ブチルフタルルブチルグリコール等が挙げられる。

高沸点有機溶媒を含有させることにより、低圧定着が可能となる。

本発明カプセルトナーの製造は、まず水酸基を有する樹脂でコートした添加微粒子と高沸点溶剤とさらにポリイソシアネートを混合する。

ポリイソシアネートは、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、D-フェニレンジイソシアネート、ジフェニルメタレンジイソシアネート、イソシアネート基をもつポリウレタンあるいはトルイレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリフェニルメタントリイソシアネート、トルイレンジイ

ソシアネートとヘキサントリオールの付加反応物が好ましい。

混合時の温度は、5～20℃、好ましくは10～15℃である。

以上の操作により、添加微粒子表面の水酸基(—OH)とイソシアネート基(—NCO)とが反応し、ウレタン結合(—NHCOO—)を形成し、添加微粒子はその樹脂表面上に水酸基とポリイソシアネートがペンダント状に突き出た構造となり、さらに添加微粒子の周囲には、高沸点溶剤が付着している状態となる。

次に、その溶液を水溶液中で乳化分散し、油滴を所望の大きさに調整する。そうすることにより、微粒子同志の凝集を防ぎ、均一な大きさのトナーを作製することが可能となる。

油滴の大きさはその平均粒径が6～20μm、好ましくは8～17μm、より好ましくは10～15μmになるようにする。20μmより大きいと得られるトナーの粒径が大きくなってトナーの帯電性が劣ることとなり、6μmより小さいとト

ン、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン及び水等が好ましい。

また、界面重合の際添加するポリアミンは、エチレンジアミン、トリメチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ペンタメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、p-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、ピペラジン、2-メチルピペラジン、2,5-ジメチルピペラジン、2-ヒドロキシトリメチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、ジエチルアミノプロピルアミン、テトラエチレンペンタミン、エポキシ化合物のアミン付加物等が好ましい。

界面重合を行なう時の温度は50～95℃、好ましくは60～80℃で行なう。95℃より高いと溶剤の蒸発等が生じ、50℃より低いと反応が遅く、反応時間に長時間を要するからである。

界面重合時間は、重合温度にもよるが5～8時間で十分である。

以上の操作により、本発明カプセルトナーは、ポリウレタン膜あるいはポリ尿素膜の均一な膜厚

ナーの粒径が小さくなってトナーの流動性が劣り、凝集され易くなってしまふからである。油滴の大きさは、ミキサー等の機械的攪拌等により調整することができる。

次に以上の様にして得られた分散液中に、水可溶性のエレンジアミンあるいはポリオールを単独であるいは両者の混合物の水溶液を加え、前述の油滴と水との界面でイソシアネート基とアミンあるいはヒドロキシル基と反応させ、油滴のまわりにポリウレタン樹脂膜、ポリ尿素樹脂膜あるいはそれらの両者の複合膜を形成し、本発明のカプセルトナーを得る。

前記樹脂膜の厚さは0.01～0.8μm、好ましくは0.1～0.4μmが好ましい。0.8μmより大きいとカプセル外殻の強度が強くなりすぎ、0.01μmより小さいと弱くなりすぎるからである。

界面重合の際添加するポリオールは、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、グリセリ

ルの樹脂膜により構成される外殻を有し、その外殻膜は添加微粒子を核とした化学結合で結ばれ、かつ高沸点有機溶媒を包含する圧力定着用に優れたものとなる。

本発明を、実施例を用いてさらに詳しく説明する。

実施例1

ポリエステル樹脂(軟化点121.8℃、ガラス転移点64.8℃、OHV値48.9)10gを塩化メチレン100gに溶解し、この溶液にマグネタイト(商品名: EPT-1000、戸田工業(株)製)150gとを自動乳鉢で1時間混合し、塩化メチレンを蒸発し、真空乾燥機で溶剤を除去した。この混合物30gとジオクチルフタレート80gをボールミルで6時間混合して磁性インキを調製した。

前記の磁性インキにデスモジュールシ(トルエンジイソシアネートとヘキサントリオールの1:3モル比付加物)10gを添加し、攪拌後、10%アラビアゴム水溶液1ℓ中にオートホモミキサ

ー(特殊機工(株)製)8000r.p.mで乳化分散させた。乳化した油滴の平均サイズを約12~12.5 μ mに調整した後、エチレンジアミン5gを溶解した100ccの水溶液を滴下して、その後、攪拌を3000r.p.mで60℃に昇温して5時間攪拌し、その後80℃で1時間攪拌してカプセル化を完了させた。

得られたカプセルトナーを自然沈降で沈殿させて、上澄液を水で置換した。このような操作を8回くり返した後、濾過し、60℃のオーブンに入れて8時間乾燥させ、粉末状のカプセルトナー平均粒径14 μ m(後述のトナーも同様)Aを得た。

実施例2

実施例1の磁性粉EPT-1000の代わりに、カーボンブラックMA#8(三菱化成工業(株)製)に変えた以外は実施例1と同様にしてカプセルトナーBを得た。

実施例3

ポリエステル樹脂の代わりにスチレン- α -ブチルアクリレート-2-ヒドロキシエチルメタク

で1時間混合し、塩化メチレンを蒸発し、真空乾燥機で溶剤を除去した。この混合物10gとジオクチルフタレート50gと有機染料(Sunplast Red H5G)10g入れ、をボールミルで6時間混合して実施例1と同様の方法でカプセルトナーCを得た。

比較例1

実施例1で磁性粉をポリエステル樹脂でコートしないで用いた以外は同様にしてカプセルトナーHを得た。

比較例2

実施例1でポリエステル樹脂の代わりにポリメチルメタクリレート樹脂でコートした以外は同様にしてカプセルトナーIを得た。

実施例8 (トナーの評価)

実施例1~7、比較例1~2で得られたトナーを使用して特性評価を行なった。評価はバインダー型キャリアとの二成分系現像剤として行ない、トナー帯電性、ブロッキング性、および耐刷性を検討した。

リレートとの共重合樹脂(軟化点125℃、ガラス転移点59.6℃、OHV値32)を代えた以外は実施例1と同様にしてカプセルトナーCを得た。

実施例4

実施例3の着色剤を有機顔料(401 Blue、大日精化(株)製)に代えた以外は実施例1と同様にしてカプセルトナーDを得た。

実施例5

実施例4の着色剤を有機顔料(204 Red、大日精化(株)製)に代えた以外は、実施例1と同様にしてカプセルトナーEを得た。

実施例6

実施例4の着色剤を有機顔料(501 Green、大日精化製(株))に代えた以外は実施例1と同様にしてカプセルトナーFを得た。

実施例7

ポリエステル樹脂(軟化点121.8℃、ガラス転移点64.8℃、OHV値48.9)5gを塩化メチレン50gに溶解し、この溶液に酸化チタンT-805(日本アエロジル製)70gとを自動乳鉢

なお、バインダー型キャリアは、下記組成物：
マグネタイト、(B.L-S P、チタン工業製)：

500重量部

スチレンアクリル共重合樹脂(プライオライト
ACL：グッドイヤーケミカル製)：

100重量部

シリカ(#200、日本アエロジル)： 2重量部
をスーパーミキサーでよく混合し、2軸押出混練機で混練後冷却粗粉砕しハンマーミルで平均粒径50 μ mに粉砕し、風力分級機で粗粉、微粉を分級して得た。得られたキャリアは平均粒径40 μ m、比重3.3g/cm³であった。

(1) 帯電性

帯電性は、バインダー型キャリア90重量%、トナーを10重量%をポリビンに入れ、100rpmで3時間混合して現像剤を調製し、温度40℃、湿度65%の環境条件下で1日、3日および7日放置後の特性を評価した。その結果を表1に示す。

表 1

	トナー	帯電性 ($\mu\text{C/g}$)			
		初期	1 日 放置後	3 日 放置後	7 日 放置後
実施例	A	11.3	11.2	11.1	11.0
	B	12.8	12.6	12.6	12.7
	C	12.1	12.1	12.2	12.0
	D	13.8	13.6	13.5	13.6
	E	13.1	13.2	13.0	13.0
	F	12.6	12.5	12.1	12.2
	G	14.1	14.0	13.8	13.6
比較例	H	11.5	8.2	5.6	4.8
	I	12.6	10.9	6.2	5.3

表1より、本発明カプセルトナーは経時的にも安定しているのがわかる。比較例のトナーはカプセルの表面より芯物質のジオクチルフタレートが流出し、帯電性が低下する。

(2) ブロッキング性

実施例1～7、比較例1～2で調製したトナーの各10gを50ccのガラスビンに入れ、60℃

(3) 耐刷性

帯電性評価において使用した同様のトナーおよびキャリアを使用し、同様の方法で現像剤を調製し、その現像剤を磁気刷り現像装置と圧力定着装置を備えた画像転写型電子写真複写機でテストを行なった。

耐刷テストとしては、現像剤をポリビン中100rpmで3時間混合後、1万枚の耐刷テストを行なった。その結果を表3に示す。

表 3

	トナー	帯電性 ($\mu\text{C/g}$)			フィルミング スポット		
		初期	5千枚	1万枚	初期	5千枚	1万枚
実施例	A	11.5	11.7	11.8	○*	○	○
	B	12.7	12.6	12.9	○	○	○
	C	12.2	12.1	12.2	○	○	○
	D	13.6	13.5	13.7	○	○	○
	E	13.1	13.3	13.4	○	○	○
	F	12.8	12.8	13.0	○	○	○
	G	14.1	14.5	14.3	○	○	○
比較例	H	11.7	—	—	○	—	—
	I	12.5	5.2	—	○	—	—

* ○: スポットは生じなかった。

のオープン中に5日間放置後のブロッキング性を目視で判定し、また凝集物のフルイ残量を測定した。

なお、目視判定は○(凝集物が認められない)、△(若干の凝集物が認められる)、×(凝集物が多く認められる)で行なった。

フルイ残量は、100メッシュのフルイで15秒間振動した後の残量を測定した。

以上の結果を表2に示す。

表 2

	トナー	60℃、5日間後の判定	フルイ残渣 (重量%)
実施例	A	○	1.5
	B	○	2.0
	C	○	2.3
	D	○	1.9
	E	○	2.1
	F	○	1.9
	G	○	2.1
比較例	H	×	8.9
	I	×	8.1

本発明のカプセルトナーは機械的ストレス、耐刷性について良好な結果を得たが、比較例のトナーは帯電性が低下し、またフィルミングスポット(感光体表面にトナーがスポット的に融着してしまう現象)は、100枚前後より発生し、かつ現像剤に凝集物が認められた。

以上、本発明のカプセルトナーは、外殻層の内側は着色剤を核として反応するため、外殻の強度が均一であり、芯物質の液体が流出しないので、帯電性の安定および耐刷による機械的ストレスに対しても安定であるため、1万枚耐刷テストで良好な結果が得られた。

発明の効果

本発明カプセルトナーは、芯物質の高沸点溶剤が表面からにじみ出ないため、帯電の安定性、耐刷性およびクリーニング性が改良された。また、本発明カプセルトナーはカプセルの外殻層が均一な強度であるため、機械的ストレスに対しても安定である。

また、本発明カプセルトナーを使用した圧力定

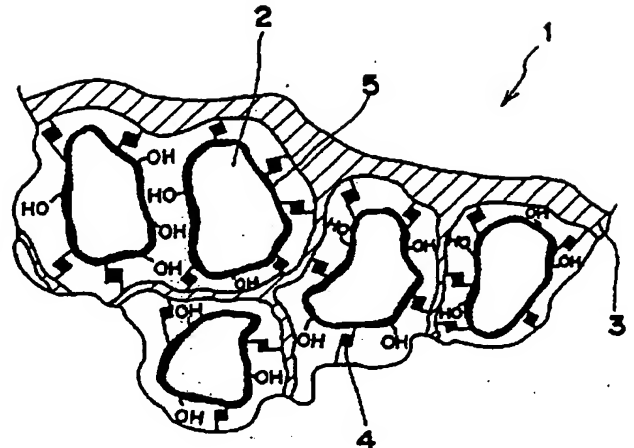
着を行なうと、カプセルが圧力で破壊されて、芯物質の液体が流出して紙に定着するが、添加微粒子の表面が樹脂でコートされているため、低い圧力でも添加微粒子の転写紙への定着強度が向上した。

また、本発明カプセルトナーの製造に関しては、添加微粒子の表面を疎水性樹脂で処理しているため、高沸点有機溶剤への分散性が良くなった。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明カプセルトナーの外殻層要部の模式的断面図である。図中の記号は以下の通りである。

- 1…外殻層、
- 2…添加微粒子、
- 3…ポリウレタン樹脂またはポリ尿素樹脂膜、
- 4…ウレタン結合、
- 5…樹脂。



特許出願人 ミノルタカメラ株式会社

代理人 弁理士 青山 保 ほか2名

